

185

**Piezoelectric fluoro copolymer coatings on prostheses, implants or electrodes****Publication number:** DE19723723**Publication date:** 1998-12-03**Inventor:** DANZ RUDI DR (DE)**Applicant:** FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)**Classification:**

**- international:** **A61C8/00; A61L27/34; A61L27/50; A61L31/10; A61L31/14; C04B41/48; C04B41/52; A61C8/00; A61L27/00; A61L31/08; A61L31/14; C04B41/45; (IPC1-7): A61L27/00; A61K6/02; B05D7/26; C04B41/83; C08F214/22; C08F214/22; C08F220/18; C08F212/08**

**- European:** **A61C8/00E; A61L27/34; A61L27/50; A61L31/10; A61L31/14; C04B41/48M2; C04B41/52**

**Application number:** DE19971023723 19970530**Priority number(s):** DE19971023723 19970530**Report a data error here****Abstract of DE19723723**

A polymer coating on a prosthesis, implant or body electrode consists of a vinylidene fluoride/tri- or tetra-fluoroethylene copolymer (optionally as a composite with a polyacrylate, polystyrene and/or polycarbonate) and is characterised by being electrically polarised so as to impart piezoelectric properties. The polarisation process is preferably preceded by heat treatment of the coating.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 23 723 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 23 723.1  
㉔ Anmeldetag: 30. 5. 97  
㉕ Offenlegungstag: 3. 12. 98

㉖ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**A 61 L 27/00**  
C 08 F 214/22  
B 05 D 7/26  
C 04 B 41/83  
A 61 K 6/02  
// (C08F 214/22,  
220:18)C08F 212:08

**DE 197 23 723 A 1**

㉗ Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE  
  
㉘ Vertreter:  
PFENNING MEINIG & PARTNER, 10707 Berlin

㉙ Erfinder:  
Danz, Rudi, Dr.habil., 14532 Kleinmachnow, DE

㉚ Entgegenhaltungen:  
DE 39 18 736 A1  
US 55 22 879  
EP 06 27 227 A1  
EP 01 50 608 A1  
WO 95 19 796 A1  
Patent Abstracts of Japan 07000498 A;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉛ Polymerbeschichtung für Prothesen, Implantate und Körperelektroden und Verfahren zu ihrer Herstellung

㉜ Es wird eine Polymerbeschichtung für Prothesen, Implantate und/oder Körperelektroden sowie deren Herstellungsverfahren beschrieben. Die Beschichtung besteht aus den Fluor-Kopolymeren Vinylidenfluorid-Trifluorethylen, Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen und/oder deren Komposite mit Polyacrylat, Polystyren und/oder Polycarbonat. Nach Aufbringen wird die Beschichtung elektrisch polarisiert und mit piezoelektrischen Eigenschaften versehen.

**DE 197 23 723 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Polymerbeschichtung für Prothesen, Körperelektroden und Implantate sowie ein Verfahren zur Herstellung der Polymerbeschichtungen für Anwendung in der Humanmedizin.

Die Beschichtung von Prothesen und Implantaten in der Medizintechnik wird mit dem Ziel durchgeführt, ihre Körperverträglichkeit zu verbessern, den Heilungsprozeß nach der Implantation zu fördern und eine möglichst dauerhafte Funktion des Implantats ohne gesundheitliche Nebenwirkungen zu gewährleisten. Mit dieser Zielstellung werden zum Beispiel Hydroxylapatit-Plasmaschichten, Titan-Niob-Zirkonium-Beschichtungen (Projekträger Neue Materialien und Chemische Technologien, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jahresbericht 1995/1996, Seiten 636, 646) oder auch mineralisierte Kollagene (Werkstoffwoche Stuttgart 1996, Tagungsband S. 150) auf Implantate und/oder Prothesen für den Stütz- und Bewegungsapparat oder für die Zahntechnik aufgebracht.

Aus der DD 249 635 A1 ist eine Polymerschicht aus einem nichtpolaren Fluorpolymer zur Beschichtung von Körperelektroden bekannt, in die elektrische Ladungen dauerhaft eingebracht wurden (Elektret). Damit soll eine Elektrostimulation mit Verbesserung der Langzeitstimulation des Herzens bewirkt werden. Als Polymermaterial wird das Kopolymer Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen (Teflon-FEP) verwendet. Die Anwendung von Teflon-FEP als elektrostimulierendes Beschichtungsmaterial für Implantate hat den Nachteil, daß der Zustand der Einspeicherung von Volumenladungen einmalig eingeprägt wird. Gelangen aufgrund des vom Elektreten ausgehenden elektrischen Feldes aus dem umgebenden Medium (z. B. Körperflüssigkeit) Ladungsträger in Form von Ionen auf die Elektrode, so wird dessen elektrostimulierende Wirkung abgeschirmt, das von ihm ausgehende elektrische Feld stark vermindert oder gänzlich kompensiert.

Die weiterhin bei der Beschichtung von Prothesen und Implantaten verwendeten Titan-Niob-Zirkonium-Beschichtungen sowie Borid-, Karbid- und Nitridschichten dienen der Körperverträglichkeit. Von ihnen geht nur eine passive biologische Wirkung aus. Bei ihrer Implantation kommt es in 5 bis 10% der Implantationsfälle zu Abstoßungsreaktionen, die die Heilung bei der Implantation, zum Beispiel einer Endoprothese, wesentlich beeinträchtigen und schließlich eine Entfernung der Prothese zur Folge haben können. Weiterhin können Entzündungsprozesse auftreten, die sehr negative Auswirkungen für den Patienten haben können.

Im Falle von Zahnimplantaten ohne Beschichtung, zum Beispiel aus Titan, ist eine dauerhafte Funktion oft nicht gewährleistet, so daß die Implantation nach drei oder fünf Jahren wiederholt werden muß, wodurch einerseits mehr oder weniger große Unannehmlichkeiten und andererseits Kosten für die Patienten auftreten.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Polymerbeschichtung für Prothesen, Körperelektroden und Implantate und ein Verfahren für ihre Herstellung zu schaffen, die eine hohe Körperverträglichkeit aufweisen, den Heilungsprozeß nach der Implantation wesentlich verkürzen, eine verbesserte Langzeitstabilität erreichen und eine qualitativ hochwertige elektrostimulierende Funktion des Implantats bewirken, wobei die Beschichtung einfach ohne Anwendung von Spezialtechniken bei niedrigen Kosten herstellbar sein soll.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruchs und der nebengeordneten Ansprüche gelöst.

Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß Fluor-Ko-

polymere aus Vinylidenfluorid-Trifluorethylen und Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen und/oder deren Komposite mit Polyacrylaten, Polystyren und Polycarbonat als dünne Schichten oder Folien auf die Prothesen und Implantate aufgebracht und anschließend in einem elektrischen Polarisierungsprozeß in einer Corona-Entladung bei Zimmertemperatur oder erhöhten Temperaturen elektrisch polarisiert werden. Dadurch wird eine starke Piezoelektrizität erzielt, woraus hohe elektrische Ströme bei Belastung der Prothese oder des Implantats mit starken elektrostimulierenden Wirkungen resultieren. Die Besonderheit des elektrischen Polarisierungsprozesses in einer Corona-Entladung besteht weiterhin darin, daß auf den nach der Implantation dem Körpergewebe zugewandten nichtmetallisierten Oberflächen der Polymerschichten durch chemische Veränderungen in den oberflächennahen Schichten eine chemische Aktivierung auftritt, die neben den elektrostimulierenden Effekten die biologische Verträglichkeit und die Korrosionsbeständigkeit erhöht sowie die Einheilung der Implantate und/oder Prothesen wesentlich verbessert. Durch die spezifische piezoelektrische Beschichtung und die Corona-Behandlung stehen Implantate, Prothesen und Körperelektroden zur Verfügung, die den Heilungsprozeß verkürzen, die Standzeiten, zum Beispiel von Zahnimplantaten, mindestens verdoppeln, die Funktion der Implantate verbessern und Abstoßungsreaktionen durch den Körper weitgehendst vermieden werden.

Die verwendeten Fluor-Kopolymere weisen für das Vinylidenfluorid einen Bereich von 50 bis 90 Mol% und für das Trifluorethylen bzw. Tetrafluorethylen einen Bereich von 10 bis 50 Mol% auf. Bevorzugte Werte sind für das Vinylidenfluorid 75 Mol% und für das Trifluorethylen bzw. Tetrafluorethylen als Kokomponenten 25 Mol%. Die Zusammensetzung der Komposite beträgt 100 bis 60 Gewichtsprozent der Fluor-Kopolymere und 0 bis 40 Gewichtsprozent der Polyacrylate, Polystyrene bzw. Polycarbonate.

Die Fluor-Kopolymere bzw. deren entsprechende Komposite werden entweder aus vorgeformten Formkörpern, zum Beispiel Folienkalotten, aufgeschmolzen oder als Pulver im Trocken- oder Naßverfahren mit anschließender Hochtemperaturbehandlung aufgebracht. Der Aufschmelz- bzw. Hochtemperaturvorgang liegt in einem Temperaturbereich von 150°C bis 300°C je nach Zusammensetzung der Kopolymere und ihrer entsprechenden Komposite. Die Schichtdicke der aufgetragenen Schichten oder Folien liegt im Bereich von 1 µm bis 50 µm. Die elektrische Polarisierung wird mit elektrischen Feldstärken zwischen 50 MV/m bis 400 MW/m durchgeführt. Dadurch kann abhängig von der Auswahl der Kopolymer- bzw. Kompositmaterialien nach der elektrischen Polarisierung eine überdurchschnittlich hohe Piezoelektrizität mit Piezokoeffizienten  $d_{33}$  und  $d_{31}$  von 15 pC/N und mehr in den Prothesen- bzw. Implantatbeschichtungen dauerhaft induziert und eine feste Verbindung zum Implantat geschaffen werden.

Im folgenden werden einige Beispiele für die Beschichtung von zumindest teilweise in den Körper implantierten Elementen gegeben, wobei die aufgeführten Verfahrensschritte entsprechend auch für die jeweils anderen Elemente angewandt werden können.

## 1. Beispiel

## Beschichtung eines Zahn-Implantats

Zum biologisch aktiven Beschichten eines Zahn-Implantats wird zunächst durch Vakuum-Verformung ein kalottenförmiges Gebilde aus einem Kopolymer-Film mit einer Dicke von 10 µm bestehend aus 75 Mol% Vinylidenfluorid und 25 Mol% Trifluorethylen hergestellt. Danach wird das

Zahn-Implantat, vorzugsweise aus Titan bestehend, auf 220°C erhitzt und das kalottenförmige Gebilde aus Kopolymer wird auf das Implantat aufgestülpt und anschließend aufgeschmolzen. Mit einem Stempel bzw. einer entsprechenden Form wird eine feste Verbindung zwischen kalottenförmigem Gebilde und dem Implantat vorzugsweise aus Titan hergestellt. Das kalottenförmige Gebilde wird so gestaltet, daß das Implantat zumindest im "Zahn"-Hals-Bereich und ca. 2 mm darüber hinaus beschichtet ist, damit nach der Implantation an der Grenzfläche Zahnfleisch/Implantat eine Beschichtung vorhanden ist.

Danach wird das beschichtete Implantat eine Stunde lang bei 140°C getempert und die beschichtete Oberfläche in einer Corona-Entladung auf -1000 V aufgeladen, wobei das Metallimplantat elektrisch geerdet ist. Die elektrische Polung wird 10 s aufrechterhalten. Die polarisierte Polymerschicht weist danach einen piezoelektrischen Koeffizienten von  $d_{33} = 15 \text{ pC/N}$  auf. Das Implantat kann dann in den Kiefer eingesetzt werden. Nach der Implantation entstehen durch erhebliche Kräfte während des Kauvorganges infolge des starken piezoelektrischen Effektes permanent positive und negative elektrische Ladungen, die die biologische Aktivität des polymerbeschichteten Implantats bedingen. Infolge der elektrischen Aktivität des Implantats kann dieses schneller und besser in den Kiefer einwachsen. Im Gegensatz zum Stand der Technik sitzt das Implantat fester, Abstoßungsreaktionen des Kiefers sind stark vermindert und seine Nutzungsdauer erhöht sich im Mittel von 5 auf 10 Jahre.

## 2. Beispiel

### Beschichtung einer Endoprothese

Eine Endoprothese aus Keramik (Hüftgelenk) wird zunächst mit Aluminium metallisiert und anschließend mittels eines Pulverbeschichtungsverfahrens bei einer Temperatur von 200°C mit dem Komposit aus dem Kopolymer Vinylidenfluorid (60 Mol%)/ Trifluorethylen (40 Mol%) und Polymethylmethacrylat in einem Gewichtsverhältnis von 80 : 20 beschichtet. Die Schichtdicke beträgt 25 µm. Danach wird die Beschichtung bzw. die Schicht in einer Corona-Entladung elektrisch polarisiert, wobei an die Corona-Spitze eine Spannung von -20 kV gelegt wird. Nach Einschalten der Spannung entsteht nach 5 s an der Polymerschicht ein Potential von -3000 V. Dadurch wird in der Polymerschicht eine remanente Dipolorientierung induziert, die zu einer Piezoelektrizität von  $d_{33} = 20 \text{ pC/N}$  in der Schicht führt.

Nach Implantation der Endoprothese entstehen unter Belastung starke elektrische Ströme mit elektrostimulierenden Wirkungen, die zu einer günstigen Osteointegration mit nachfolgender fester mechanischer Verankerung bei struktureller Belastung führen. Die bioelektrische Wirkung ist dauerhaft und wird nicht durch die Anwesenheit des Implantats im Körper begrenzt oder aufgehoben. Es handelt sich um eine permanente mechanoelektrische Energieumwandlung.

## 3. Beispiel

### Beschichtung von Körperelektroden

Eine Herzschrittmacher-Körperelektrode wird in eine konzentrierte Polymerlösung (8 Gew.-%) bestehend aus Methyl-ethyl-Keton und einem Vinylidenfluorid/Trifluorethylen-Kopolymer (80/20 Mol%) eingetaucht. Durch Film-Lifting wird eine dünne Polymerschicht von 5 µm Dicke erzeugt. Danach wird die Anordnung auf eine Temperatur von 170°C erwärmt, wodurch eine feste und korrosionsbestän-

dige Beschichtung entsteht. Nach elektrischer Polarisierung in einer Corona-Entladung erhält sie die gewünschten bioelektrischen Funktionen. Nach dieser Beschichtung treten keine negativen Körperreaktionen auf und die Funktion des Herzschrittmachers ist dauerhaft gewährleistet.

### Patentansprüche

1. Polymerbeschichtung für Prothesen, Implantate und/oder Körperelektroden bestehend aus den Fluor-Kopolymeren Vinylidenfluorid-Trifluorethylen, Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen und/oder deren Composite mit Polyacrylat, Polystyren und/oder Polycarbonat, wobei die Beschichtung elektrisch polarisiert und mit piezoelektrischen Eigenschaften versehen ist.
2. Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluor-Kopolymere zwischen 50 und 90 Mol%, vorzugsweise 75 Mol%, Vinylidenfluorid und zwischen 50 bis 10 Mol%, vorzugsweise 25 Mol%, Trifluorethylen bzw. Tetrafluorethylen als Komponenten aufweisen.
3. Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Composite 100 bis 60 Gew.-% der Fluor-Kopolymere und 0 bis 40 Gew.-% der Polyacrylate, Polystyrene bzw. Polycarbonate beträgt.
4. Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach der elektrischen Polarisierung eine Piezoelektrizität mit Piezokoeffizienten  $d_{33}$  und  $d_{31}$  von mindestens 15 pC/N aufweist.
5. Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Schichtdicke von 1 µm bis 50 µm.
6. Prothese, Implantat und/oder Körperelektrode mit einer Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Verfahren zur Herstellung einer Polymerbeschichtung auf Prothesen, Implantaten und/oder Körperelektroden, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
  - a) Aufbringen von Fluor-Kopolymeren aus Vinylidenfluorid-Trifluorethylen, Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen und/oder deren Composite mit Polyacrylat, Polystyren und/oder Polycarbonat auf die Prothese, Körperelektrode oder das Implantat,
  - b) Unterziehen der aufgetragenen Fluor-Kopolymere und/oder deren Composite einer Wärmebehandlung,
  - c) elektrisches Polarisieren der aufgetragenen und wärmebehandelten Fluor-Kopolymere und/oder deren Composite in einer Corona-Entladung zur Erzielung einer Piezoelektrizität.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluor-Kopolymere und/oder deren Composite als Formkörper auf eine zuvor erhitzte Prothese, Körperelektrode und/oder ein zuvor erhitztes Implantat aufgebracht und aufgeschmolzen werden.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluor-Kopolymere und/oder deren Composite als Pulver im Trocken- oder Naßverfahren aufgebracht und einer Hochtemperaturbehandlung unterzogen werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufschmelzen und/oder die Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich von 150°C bis 300°C vorgenommen wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Polarisierung mit elektrischen Feldstärken zwischen 50 MV/m bis 400 MV/m durchgeführt wird.

12. Verfahren zur Herstellung eines Zahn-Implantats mit einer Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- a) Formen eines kalottenförmigen Gebildes aus einem Kopolymer-Film bestehend aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen, 5
  - b) Erhitzen des Zahn-Implantats;
  - c) Überstülpen des kalottenförmigen Gebildes auf das Implantat und Aufschmelzen desselben,
  - d) Herstellen einer festen Verbindung zwischen kalottenförmigem Gebilde und Implantat durch Aufbringen eines Drucks, 10
  - e) Tempern des beschichteten Implantats, und
  - f) Aufladen der beschichteten Oberfläche in einer Corona-Entladung. 15
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Zahn-Implantat auf eine Temperatur zwischen 160°C und 260°C, vorzugsweise 220°C, erhitzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Zahn-Implantat aus Metall, vorzugsweise Titan, besteht. 20
15. Verfahren zur Herstellung einer Endoprothese mit einer Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch folgende Schritte: 25
- a) Metallisieren der Endoprothese, vorzugsweise mit Aluminium,
  - b) Pulverbeschichten der Endoprothese mit dem Komposit aus dem Kopolymer Vinylidenfluorid/Trifluorethylen und Polymethylmethacrylat bei Temperaturen zwischen 180°C und 300°C, und 30
  - c) elektrisches Polarisieren der Beschichtung.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Endoprothese aus Keramik oder Titan besteht. 35
17. Verfahren zur Herstellung von Körperelektroden mit einer Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- a) Eintauchen der Körperelektrode in eine konzentrierte Polymerlösung bestehend aus Methyl- 40
  - thyl-Keton und dem Kopolymer Vinylidenfluorid/Trifluorethylen-Kopolymer,
  - b) Erzeugen einer dünnen Polymerschicht durch Film-Lifting,
  - c) Erwärmen der Anordnung auf eine Temperatur 45
  - zwischen 150°C und 190°C, und
  - d) elektrisches Polarisieren der Beschichtung in einer Corona-Entladung.

50

55

60

65



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 197 23 723 C 2**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**A 61 L 27/00**  
C 08 F 214/22  
B 05 D 7/26  
C 04 B 41/83  
A 61 K 6/02

②1 Aktenzeichen: 197 23 723.1-45  
②2 Anmeldetag: 30. 5. 97  
④3 Offenlegungstag: 3. 12. 98  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 20. 5. 99

**DE 197 23 723 C 2**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 **Patentinhaber:**

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, 80636 München, DE

⑦4 **Vertreter:**

PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 10707 Berlin

⑦2 **Erfinder:**

Danz, Rudi, Dr.habil., 14532 Kleinmachnow, DE

⑤6 **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:**

DE 39 18 736 A1  
US 55 22 879  
EP 06 27 227 A1  
EP 01 50 608 A1  
WO 95 19 796 A1

Patent Abstracts of Japan 07000498 A;

⑤4 **Polymerbeschichtung für Prothesen, Implantate und Körperelektroden und Verfahren zu ihrer Herstellung**

⑤7 Implantat mit einer Polymerbeschichtung, die aus den Fluor-Copolymeren Vinylidenfluorid-Trifluorethylen, Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen und/oder deren Komposite mit Polyacrylat, Polystyren und/oder Polycarbonat besteht, wobei die Fluor-Copolymere zwischen 50 und 90 Mol% Vinylidenfluorid und zwischen 50 und 10 Mol% Trifluorethylen und/oder Tetrafluorethylen als Kokomponenten aufweisen und wobei die Beschichtung elektrisch polarisiert und mit piezoelektrischen Eigenschaften versehen ist und nach der elektrischen Polarisierung eine Piezoelektrizität mit den piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}$  und  $d_{31}$  von mindestens 15 pC/N aufweist.

**DE 197 23 723 C 2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Polymerbeschichtung für Prothesen, Körperelektroden und Implantate sowie ein Verfahren zur Herstellung der Polymerbeschichtungen für Anwendung in der Humanmedizin.

Die Beschichtung von Prothesen und Implantaten in der Medizintechnik wird mit dem Ziel durchgeführt, ihre Körperverträglichkeit zu verbessern, den Heilungsprozeß nach der Implantation zu fördern und eine möglichst dauerhafte Funktion des Implantats ohne gesundheitliche Nebenwirkungen zu gewährleisten. Mit dieser Zielstellung werden zum Beispiel Hydroxylapatit-Plasmaschichten, Titan-Niob-Zirkonium-Beschichtungen) Projektträger Neue Materialien und Chemische Technologien, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jahresbericht 1995/1996, Seiten 636, 646) oder auch mineralisierte Kollagene (Werkstoffwoche Stuttgart 1996, Tagungsband S. 150) auf Implantate und/oder Prothesen für den Stütz- und Bewegungsapparat oder für die Zahntechnik aufgebracht.

Aus der DD 249 635 A1 ist eine Polymerschicht aus einem nichtpolaren Fluorpolymer zur Beschichtung von Körperelektroden bekannt, in die elektrische Ladungen dauerhaft eingebracht wurden (Elektret). Damit soll eine Elektrostimulation mit Verbesserung der Langzeitstimulation des Herzens bewirkt werden. Als Polymermaterial wird das Copolymer Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen (Teflon-FEP) verwendet. Die Anwendung von Teflon-FEP als elektrostimulierend Beschichtungsmaterial für Implantate hat den Nachteil, daß der Zustand der Einspeicherung von Volumenladungen einmalig eingeprägt wird. Gelangen aufgrund des vom Elektreten ausgehenden elektrischen Feldes aus dem umgebenden Medium (z. B. Körperflüssigkeit) Ladungsträger in Form von Ionen auf die Elektrete, so wird dessen elektrostimulierende Wirkung abgeschirmt, das von ihm ausgehende elektrische Feld stark vermindert oder gänzlich kompensiert.

Die weiterhin bei der Beschichtung von Prothesen und Implantaten verwendeten Titan-Niob-Zirkonium-Beschichtungen sowie Borid-, Karbid- und Nitridschichten dienen der Körperverträglichkeit. Von ihnen geht nur eine passive biologische Wirkung aus. Bei ihrer Implantation kommt es in 5 bis 10% der Implantationsfälle zu Abstoßungsreaktionen, die die Heilung bei der Implantation, zum Beispiel einer Endoprothese, wesentlich beeinträchtigen und schließlich eine Entfernung der Prothese zur Folge haben können. Weiterhin können Entzündungsprozesse auftreten, die sehr negative Auswirkungen für den Patienten haben können. Im Falle von Zahnimplantaten ohne Beschichtung, zum Beispiel aus Titan, ist eine dauerhafte Funktion oft nicht gewährleistet, so daß die Implantation nach drei oder fünf Jahren wiederholt werden muß, wodurch einerseits mehr oder weniger große Unannehmlichkeiten und andererseits Kosten für die Patienten auftreten.

Aus der WO 95/19796 ist ein Implantat bekannt, das eine Fluorpolymerbeschichtung aufweist. Diese Beschichtung besteht aus Elektromaterial d. h. aus aufgeladenen Fluoropolymeren.

Die JP 07 000 498 A und die entsprechende EP 06 27 227 A1 beschreiben ein knochenwachstumsförderndes Material als Komposit aus dem Copolymer Vinylidenfluorid/Trifluorethylen mit Bariumtitanat.

In der EP 0150 608 A1 ist ein prothetisches Herzventil mit einem Stent bestehend aus einer ringförmigen Basis und davon hochragenden Beinen und einem Ventilelement mit einer Anzahl von zusammenarbeitenden Ventilblättern beschrieben. Auf dem Stent ist eine Schicht aus biokompatiblem Material befestigt, das beispielsweise synthetisches

Polymermaterial wie Polytetrafluorethylen sein kann.

Aus der DE 39 18 736 A1 sind kunststoffüberzogene Metallgitterstens bekannt, wobei der Impfstoff Polytetrafluorethylen ist.

US 5522879 offenbart eine piezoelektrische medizinische Vorrichtung z. B. zur Verwendung als vaskuläre Prothese, bei der elektrostatisch gesponnene Fäden aus einem Vinylidenfluoridcopolymer auf einem Träger gesammelt werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Polymerbeschichtung für Prothesen, Körperelektroden und Implantate und ein Verfahren für ihre Herstellung zu schaffen, die eine hohe Körperverträglichkeit aufweisen, den Heilungsprozeß nach der Implantation wesentlich verkürzen, eine verbesserte Langzeitstabilität erreichen und eine qualitativ hochwertige elektrostimulierende Funktion des Implantats bewirken, wobei die Beschichtung einfach ohne Anwendung von Spezialtechniken bei niedrigen Kosten herstellbar sein soll.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruchs und der nebengeordneten Ansprüche gelöst.

Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß Fluorocopolymere aus Vinylidenfluorid-Trifluorethylen und Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen und/oder deren Composite mit Polyacrylat, Polystyren und Polycarbonat als dünne Schichten oder Folien auf die Prothesen und Implantate aufgebracht und anschließend in einem elektrischen Polarisierungsprozeß in einer Corona-Entladung bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen elektrisch polarisiert werden. Dadurch wird eine starke Piezoelektrizität erzielt, woraus hohe elektrische Ströme bei Belastung der Prothese oder des Implantats mit starken elektrostimulierenden Wirkungen resultieren. Die Besonderheit des elektrischen Polarisierungsprozesses in einer Corona-Entladung besteht weiterhin darin, daß auf den nach der Implantation dem Körpergewebe zugewandten nichtmetallisierten Oberflächen der Polymerschichten durch chemische Veränderungen in den oberflächennahen Schichten eine chemische Aktivierung auftritt, die neben den elektrostimulierenden Effekten die biologische Verträglichkeit und die Korrosionsbeständigkeit erhöht sowie die Einheilung der Implantate und/oder Prothesen wesentlich verbessert. Durch die spezifische piezoelektrische Beschichtung und die Corona-Behandlung stehen Implantate, Prothesen und Körperelektroden zur Verfügung, die den Heilungsprozeß verkürzen, die Standzeiten, zum Beispiel von Zahnimplantaten, mindestens verdoppeln, die Funktion der Implantate verbessern und Abstoßungsreaktionen durch den Körper weitgehendst vermieden werden.

Die verwendeten Fluor-Copolymere weisen für das Vinylidenfluorid einen Bereich von 50 bis 90 Mol% und für das Trifluorethylen bzw. Tetrafluorethylen einen Bereich von 10 bis 50 Mol% auf. Bevorzugte Werte sind für das Vinylidenfluorid 75 Mol% und für das Trifluorethylen bzw. Tetrafluorethylen als Cokomponenten 25 Mol%. Die Zusammensetzung der Composite beträgt 100 bis 60 Gewichtsprozent der Fluor-Copolymere und 0 bis 40 Gewichtsprozent der Polyacrylate, Polystyrene bzw. Polycarbonate.

Die Fluor-Copolymere bzw. deren entsprechende Composite werden entweder aus vorgeformten Formkörpern, zum Beispiel Folienkalotten, aufgeschmolzen oder als Pulver im Trocken- oder Naßverfahren mit anschließender Hochtemperaturbehandlung aufgebracht. Der Aufschmelz- bzw. Hochtemperaturvorgang liegt in einem Temperaturbereich von 150°C bis 200°C je nach Zusammensetzung der Copolymere und ihrer entsprechenden Composite. Die Schichtdicke der aufgetragenen Schichten oder Folien liegt im Bereich von 1 µm bis 50 µm. Die elektrische Polarisierung wird mit elektrischen Feldstärken zwischen 50 MV/m

bis 400 MV/m durchgeführt. Dadurch kann abhängig von der Auswahl der Copolymer- bzw. Kompositmaterialien nach der elektrischen Polarisierung eine überdurchschnittlich hohe Piezoelektrizität mit Piezoeffizienten  $d_{33}$  und  $d_{31}$  von 15 pC/N und mehr in den Prothesen- bzw. Implantatbeschichtungen dauerhaft induziert und eine feste Verbindung zum Implantat geschaffen werden.

Im Folgenden werden einige Beispiele für die Beschichtung von zumindest teilweise in den Körper implantierten Elementen gegeben, wobei die aufgeführten Verfahrensschritte entsprechend auch für die jeweils anderen Elemente angewandt werden können.

### 1. Beispiel

#### Beschichtung eines Zahn-Implantats

Zum biologisch aktiven Beschichten eines Zahn-Implantats wird zunächst durch Vakuum-Verformung ein kalottenförmiges Gebilde aus einem Copolymer-Film mit einer Dicke von 10 µm bestehend aus 75 Mol% Vinylidenfluorid und 25 Mol% Trifluorethylen hergestellt. Danach wird das Zahn-Implantat, vorzugsweise aus Titan bestehend, auf 220°C erhitzt und das kalottenförmige Gebilde aus Copolymer wird auf das Implantat aufgestülpt und anschließend aufgeschmolzen. Mit einem Stempel bzw. einer entsprechenden Form wird eine feste Verbindung zwischen kalottenförmigem Gebilde und dem Implantat vorzugsweise aus Titan hergestellt. Das kalottenförmige Gebilde wird so gestaltet, daß das Implantat zumindest im "Zahn"-Hals-Bereich und ca. 2 mm darüber hinaus beschichtet ist, damit nach der Implantation an der Grenzfläche Zahnfleisch/Implantat eine Beschichtung vorhanden ist.

Danach wird das beschichtete Implantat eine Stunde lang bei 140°C getempert und die beschichtete Oberfläche in einer Corona-Entladung auf -1000 V aufgeladen, wobei das Metallimplantat elektrisch geerdet ist. Aufladungen auf ein positives Potential führen zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Polarität des Aufladungspotentials bestimmt die Orientierungsrichtung der im elektrischen Feld ausgerichteten Dipole und damit das Vorzeichen der unter Druckeinwirkung entstehenden elektrischen Ladungen. Die elektrische Polung wird 10 s aufrechterhalten. Die polarisierte Polymerschicht weist danach einen piezoelektrischen Koeffizienten von  $d_{33} = 15$  pc/N auf. Das Implantat kann dann in den Kiefer eingesetzt werden. Nach der Implantation entstehen durch erhebliche Kräfte während des Kauvorganges infolge des starken piezoelektrischen Effektes permanent positive und negative elektrische Ladungen, die die biologische Aktivität des polymerbeschichteten Implantats bedingen. Infolge der elektrischen Aktivität des Implantats kann dieses schneller und besser in den Kiefer einwachsen. Im Gegensatz zum Stand der Technik sitzt das Implantat fester, Abstoßungsreaktionen des Kiefers sind stark vermindert und seine Nutzungsdauer erhöht sich im Mittel von 5 auf 10 Jahre.

### 2. Beispiel

#### Beschichtung einer Endoprothese

Eine Endoprothese aus Keramik (Hüftgelenk) wird zunächst mit Aluminium metallisiert und anschließend mittels eines Pulverbeschichtungsverfahrens bei einer Temperatur von 200°C mit dem Komposit aus dem Copolymer Vinylidenfluorid (60 Mol%)/Trifluorethylen (40 Mol%) und Polymethylmethacrylat in einem Gewichtsverhältnis von 80 : 20 beschichtet. Die Schichtdicke beträgt 25 µm. Danach wird die Beschichtung bzw. die Schicht in einer Corona-Ent-

ladung elektrisch polarisiert, wobei an die Corona-Spitze eine Spannung von - 20 kV gelegt wird. Nach Einschalten der Spannung entsteht nach 5 s an der Polymerschicht ein Potential von -3000 V. Dadurch wird in der Polymerschicht eine remanente Dipolorientierung induziert, die zu einer Piezoelektrizität von  $d_{33} = 20$  pC/N in der Schicht führt.

Nach Implantation der Endoprothese entstehen unter Belastung starke elektrische Ströme mit elektrostimulierenden Wirkungen, die zu einer günstigen Osteointegration mit nachfolgender fester mechanischen Verankerung bei struktureller Belastung führen. Die bioelektrische Wirkung ist dauerhaft und wird nicht durch die Anwesenheit des Implantats im Körper begrenzt oder aufgehoben. Es handelt sich um eine permanente mechanoelektrische Energieumwandlung.

### 3. Beispiel

#### Beschichtung von Körperelektroden

Eine Herzschrittmacher-Körperelektrode wird in eine konzentrierte Polymerlösung (8 Gew.-%) bestehend aus Methylethyl-Keton und einem Vinylidenfluorid/Trifluorethylen-polymer (80/20 Mol%) eingetaucht. Durch Film-Lifting d. h. Herausziehen der Körperelektrode aus der Polymerlösung wird eine dünne Polymerschicht von 5 µm Dicke erzeugt. Danach wird die Anordnung auf eine Temperatur von 170°C erwärmt, wodurch eine feste und korrosionsbeständige Beschichtung entsteht. Nach elektrischer Polarisierung in einer Corona-Entladung erhält sie die gewünschten bioelektrischen Funktionen. Nach dieser Beschichtung treten keine negativen Körperreaktionen auf und die Funktion des Herzschrittmachers ist dauerhaft gewährleistet.

#### Patentansprüche

1. Implantat mit einer Polymerbeschichtung, die aus den Fluor-Copolymeren Vinylidenfluorid-Trifluorethylen, Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen und/ oder deren Composite mit Polyacrylat, Polystyren und/oder Polycarbonat besteht, wobei die Fluor-Copolymere zwischen 50 und 90 Mol% Vinylidenfluorid und zwischen 50 und 10 Mol% Trifluorethylen und/oder Tetrafluorethylen als Kokomponenten aufweisen und wobei die Beschichtung elektrisch polarisiert und mit piezoelektrischen Eigenschaften versehen ist und nach der elektrischen Polarisierung eine Piezoelektrizität mit den piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}$  und  $d_{31}$  von mindestens 15 pC/N aufweist.
2. Implantat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluor-Copolymere 75 Mol% Vinylidenfluorid und 25 Mol% Trifluorethylen und/oder Tetrafluorethylen als Kokomponenten aufweisen.
3. Implantat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Composite 100 bis 60 Gew.-% der Fluor-Copolymere und 0 bis 40 Gew.-% der Polyacrylate, Polystyrene und/oder Polycarbonate beträgt.
4. Implantat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der Beschichtung zwischen 1 µm und 50 µm liegt.
5. Verfahren zur Herstellung eines Implantats, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- a) Aufbringen von Fluor-Copolymeren aus Vinylidenfluorid-Trifluorethylen, Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen und/oder deren Composite mit Polyacrylat, Polystyren und/oder Polycarbonat auf das Implantat,



- b) Unterziehen der aufgetragenen Fluor-Copolymere und/oder deren Komposite einer Wärmebehandlung,
- c) elektrisches Polarisieren der aufgetragenen und wärmebehandelten Fluor-Copolymere und/oder deren Komposite in einer Corona-Entladung zur Erzielung einer Piezoelektrizität mit den piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}$  und  $d_{31}$  von mindestens 15 pC/N.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluor-Copolymere und/oder deren Komposite als Formkörper auf das zuvor erhitzte Implantat aufgebracht und aufgeschmolzen werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluor-Copolymere und/oder deren Komposite als Pulver im Trocken- oder Naßverfahren aufgebracht und einer Hochtemperaturbehandlung unterzogen werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufschmelzen und/oder die Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich von 150°C bis 300°C vorgenommen wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Polarisierung mit elektrischen Feldstärken zwischen 50 MV/m bis 400 MV/m durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 5 oder Anspruch 9 zur Herstellung eines Zahn-Implantats, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- a) Formen eines kalottenförmigen Gebildes aus einem Copolymer-Film bestehend aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen,
  - b) Erhitzen des Zahn-Implantats,
  - c) Überstülpen des kalottenförmigen Gebildes auf das Implantat und Aufschmelzen desselben,
  - d) Herstellen einer festen Verbindung zwischen kalottenförmigem Gebilde und Implantat durch Aufbringen eines Drucks,
  - e) Tempern des beschichteten Implantats, und
  - f) Aufladen der beschichteten Oberfläche in einer Corona-Entladung.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Zahn-Implantat auf eine Temperatur zwischen 160°C und 260°C, vorzugsweise 220°C, erhitzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Zahn-Implantat aus Metall, vorzugsweise Titan, besteht.
13. Verfahren nach Anspruch 5 oder Anspruch 9 zur Herstellung eines als Endoprothese ausgebildeten Implantats, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- a) Metallisieren der Endoprothese, vorzugsweise mit Aluminium,
  - b) Pulverbeschichten der Endoprothese mit dem Komposit aus dem Copolymer Vinylidenfluorid/Trifluorethylen und Polymethylmethacrylat bei Temperaturen zwischen 180°C und 300°C, und
  - c) elektrisches Polarisieren der Beschichtung.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Endoprothese aus Keramik oder Titan besteht.
15. Verfahren nach Anspruch 5 oder Anspruch 9 zur Herstellung eines als Körperelektrode ausgebildeten Implantats, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- a) Eintauchen der Körperelektrode in eine konzentrierte Polymerlösung bestehend aus Methyl-ethyl-Keton und dem Copolymer Vinylidenfluorid/Trifluorethylen-Copolymer,

- b) Erzeugen einer dünnen Polymerschicht durch Herausziehen der Körperelektrode aus der Polymerlösung,
- c) Erwärmen der Anordnung auf eine Temperatur zwischen 150°C und 190°C, und
- d) elektrisches Polarisieren der Beschichtung in einer Corona-Entladung.